

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/019356 A1(51) 国際特許分類⁷: H01G 9/058, 9/038

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010630

(22) 国際出願日: 2003年8月22日 (22.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-243236 2002年8月23日 (23.08.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清紡績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP];
〒103-8650 東京都中央区日本橋人形町二丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 貴哉 (SATO, Takaya) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 増田 現 (MASUDA, Gen) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 小谷 美嗣 (KOTANI, Mitsugu) [JP/JP]; 〒

267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 飯塚 俊輔 (IIZUKA, Shunsuke) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

/続葉有/

(54) Title: ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタ

(57) Abstract: An electric double-layer capacitor comprising a pair of polarized electrodes, a separator interposed between these polarized electrodes, and an electrolyte, wherein polarized electrodes used mainly contain active carbon having the peak of the pore diameter distribution of a micro-hole determined by an MP method within 4.0×10^{-10} to 8.0×10^{-10} m, and the electrolyte used contains an ionic liquid as an electrolytic salt, whereby providing an electric double-layer capacitor being excellent in low-temperature characteristics and high in electrostatic capacity

(57) 要約:

一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極として、MP法により求めたマイクロ孔の細孔半径分布のピークが $4.0 \times 10^{-10} \sim 8.0 \times 10^{-10}$ m の範囲内にある活性炭を主成分として構成されたものを用い、電解液としてイオン性液体を電解質塩として含むものを用いる。これにより、低温特性に優れるとともに、高静電容量を有する電気二重層キャパシタが得られる。

WO 2004/019356 A1

WO 2004/019356 A1



OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

電気二重層キャパシタ

技術分野

- 5 本発明は、電気二重層キャパシタに関し、さらに詳述すると、低温特性に優れるとともに、高静電容量を有する電気二重層キャパシタに関する。

背景技術

- 10 非水電解液系電気二重層キャパシタは、大電流で充放電可能という特徴を有しているため、電気自動車、補助電源等のエネルギー貯蔵装置として有望である。

- 従来の非水電解液系電気二重層キャパシタは、活性炭などの炭素質材料を主体とする正、負極の分極性電極および非水電解液から構成されるが、キャパシタの耐電圧性や、静電容量には非水系電解液の組成
15 が大きな影響を及ぼすことが知られている。

上記非水電解液は、電解質塩と非水系有機溶媒とから構成され、これら電解質塩および非水系有機溶媒の組み合わせについては、現在まで種々検討されてきている。

- 20 特に、電解質塩としては、第4級アンモニウム塩（特開昭61-32509号公報、特開昭63-173312号公報、特開平10-55717号公報等）や、第4級ホスホニウム塩（特開昭62-252927号公報等）等が、有機溶媒への溶解性および解離度、ならびに電気化学的安定域が広いことからよく用いられている。

- 25 また、イオン性液体であるジアルキルイミダゾリウム塩を電解質塩として用いた例も報告されている（特開平6-61095号公報、特開2002-110472号公報）。

しかしながら、上記電解質塩として固体の4級塩を使用した電気二重層キャパシタは、低温下、特に-20℃以下というような極低温下

において、4級塩が析出し易いという問題があり、また、析出しないとしても、電気伝導度の著しい低下を招来するという問題がある。

これを解決すべく、イオン性液体であるジアルキルイミダゾリウム塩を用いた場合、無機塩との混合系では、空気中の湿気等に敏感で取り扱いが難しい上、イミダゾリウム塩自体、融点がそれほど低くなく、また、電位窓が比較的狭いという欠点を有している。

一方、分極性電極としては、一般的に活性炭が用いられ、この活性炭は、ヤシ殻、木屑等の天然物、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂等の合成樹脂、石炭および石油系ピッチ、メソフェーズカーボン、炭素繊維、廃タイヤ等の種々の原料を炭化させた後、賦活（水蒸気、炭酸ガス等のガス賦活、塩化亜鉛、水酸化カリウム、リン酸等を用いた薬品賦活等）して製造されている。この場合、活性炭の比表面積が大きいほど静電容量が大きくなるという傾向があるが、その検討が充分になされているとは言えない。

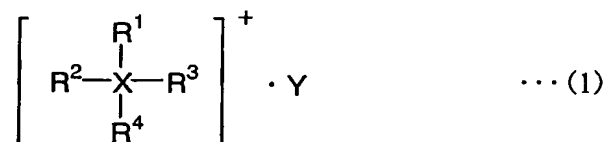
本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、低温特性に優れるとともに、高静電容量を有する電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために低温下における電解質塩と活性炭の細孔分布との関係に着目して鋭意検討を重ねた結果、イオン性液体、特に、この場合に、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩を電解質塩として用いるとともに、分極性電極を構成する活性炭として、MP法により求めたマイクロ孔の細孔半径分布のピークを所定範囲に有するものを用いることで、低温における充放電特性に優れるとともに、低温時における内部インピーダンスの低い電気二重層キャパシタが得られることを見だし、本発明を完成した。

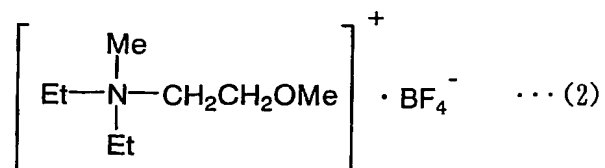
すなわち、本発明は、

1. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極が、MP法により求めたマイクロ孔の細孔半径分布のピークが $4.0 \times 10^{-10} \sim 8.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ の範囲内にある活性炭を主成分として構成されるとともに、前記電解液が、イオン性液体を電解質塩として含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ、
2. 前記イオン性液体が、4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩であることを特徴とする1の電気二重層キャパシタ、
3. 前記イオン性液体が、下記一般式(1)で示されることを特徴とする2の電気二重層キャパシタ、



- [式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $\text{R}' - \text{O} - (\text{CH}_2)_n$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

4. 前記イオン性液体が下記式(2)で示されることを特徴とする3の電気二重層キャパシタ、



[式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

5. 前記細孔半径分布のピークが、 $4.5 \times 10^{-10} \sim 7.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ の範囲内にあることを特徴とする1～4のいずれかの電気二重

層キャパシタ、

6. 前記電解液中におけるイオン性液体の濃度が、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であることを特徴とする1～5のいずれかの電気二重層キャパシタ、

5 7. 前記活性炭が、合成樹脂の賦活物であることを特徴とする1～6のいずれかの電気二重層キャパシタ、

8. 前記活性炭が、合成樹脂の水蒸気賦活物であることを特徴とする7の電気二重層キャパシタ、

9. 前記合成樹脂が、フェノール樹脂および／またはポリカルボジイ
10 ミド樹脂であることを特徴とする7または8の電気二重層キャパシタを提供する。

図面の簡単な説明

第1図は、化合物(2)のNMRのスペクトルを示すチャートである。
15

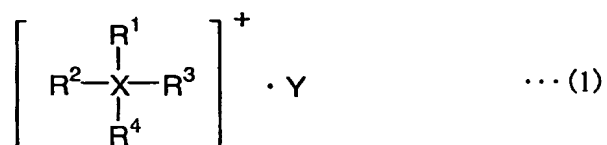
第2図は、化合物(11)のNMRのスペクトルを示すチャートである。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明に係る電気二重層キャパシタは、上述のように、一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタであって、分極性電極が、MP法により求めたマイクロ孔の細孔半径分布のピークが $4.0 \times 10^{-10} \sim 8.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ の範囲内にある活性炭を主成分として構成されるとともに、電解液がイオン性液体を電解質塩として含むものである。
25

上記イオン性液体としては、特に限定されるものではないが、4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩であることが好ましく、特に、下記一般式(1)を有するイオン性液体であることが好適である。



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基（ R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。）を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

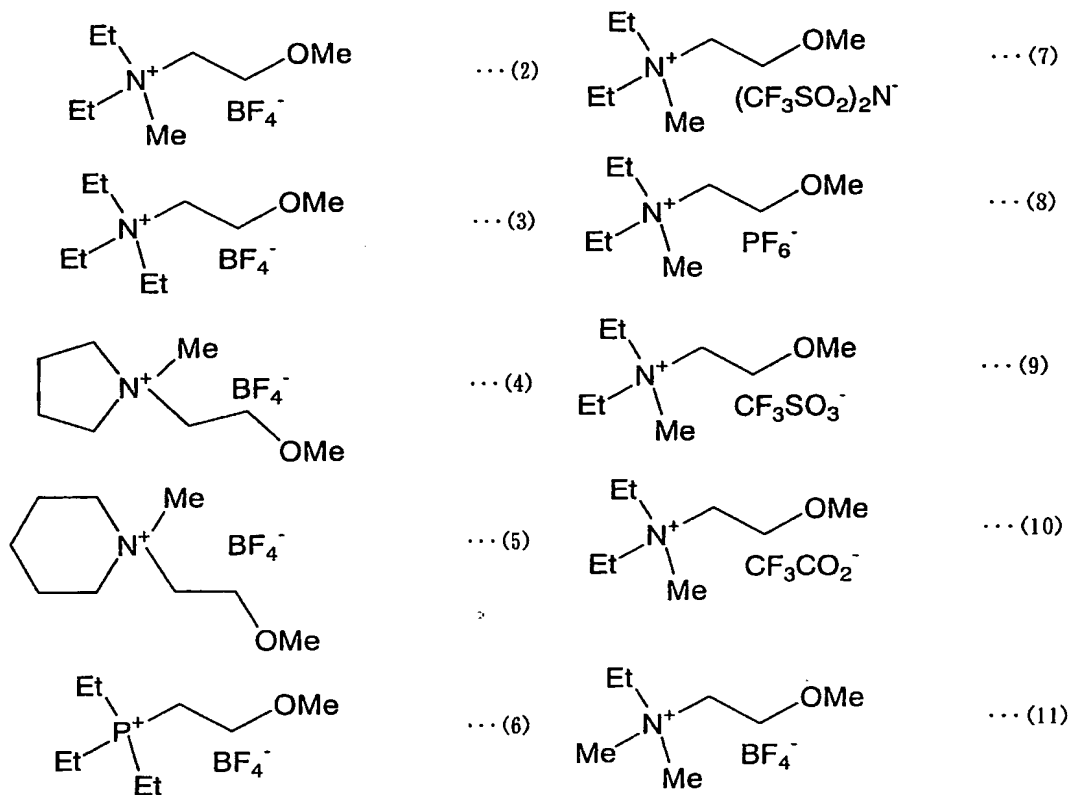
ここで、炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、イオン径が小さいほど電解液中におけるイオンの移動が有利になるという点を考慮すると、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基またはエチル基であることが好ましい。なお、これらのエチル基またはプロピル基はその他のアルキル基と環を形成していてもよい。

また、 $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基が挙げられる。上記 n は1～4の整数であるが、イオン性液体の安定性を高めるという点を考慮すると、1～2が好ましく、特に、 $n = 2$ が好ましい。

また、 $R^1 \sim R^4$ のいずれか2個の基が環を形成している化合物としては、 X に窒素原子を採用した場合には、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する4級アンモニウム塩、一方、 X にリン原子を採用した場合には、ペンタメチレンホスフィン（ホスホリナン）環等を有する4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

本発明において、好適に用いられる4級アンモニウム塩および4級

ホスホニウム塩の具体例としては、以下の化合物(2)～(11)が挙げられる(式中、Meはメチル基、Etはエチル基を示す)が、特に、置換基として、メチル基、2つのエチル基、およびメトキシエチル基を有し、 BF_4^- をアニオン種とする下記式(2)で示される4級塩が好適であり、このイオン性液体を電解質塩として用いることで、より一層低温における充放電特性に優れた電気二重層キャパシタを得ることができる。



上記一価のアニオンYとしては、特に限定されるものではなく、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のアニオンを用いることができるが、非水系有機溶媒中での解離度、安定性および移動度等を考慮すると、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- を用いることが好ましい。

これらの中でも、特に、イオン性液体の粘度をより低くして取り扱い性を高めるという点から、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ を用いることが好ましく、また、汎用性が高く、 PF_6^- よりも水の影響を受けにくく扱いやすいという点から、 BF_4^- を用いることが好ましい。

5 上記 4 級アンモニウム塩の一般的な合成法は、次の通りである。まず、3 級アミン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで 4 級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレーブ等を用いて
10 加圧下で反応させることが好適である。

上述のようにして得られた 4 級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、ホウフッ化水素酸や、テトラフルオロリン酸等の必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行い、4 級アンモニウム塩を得ることができる。また、4 級アンモニウムハライド塩が有機溶媒に可溶な場合は、このハライド塩を、
15 必要とするアニオン種の銀塩と反応させることによりアニオン交換反応させて 4 級アンモニウム塩を得ることも可能である。

具体例として、4 級アンモニウムテトラフルオロボレートの合成法を挙げると、4 級アンモニウムハライドを水に溶解させ、酸化銀を加えて塩交換を行い、4 級アンモニウム水酸化物塩とした後、ホウフッ
20 化水素酸と反応させて目的物を得ることができる。この方法は、4 級アンモニウム水酸化物塩生成の際に、塩交換により生じるハロゲン化銀の除去が容易に行えるため、純度の高い 4 級アンモニウムテトラフルオロボレートを合成するのに有効である。

25 また、4 級ホスホニウム塩は、4 級アンモニウム塩と同様、3 級ホスフィン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで、一般的に合成することができる。

また、陰イオンを種々に変化させた 4 級ホスホニウム塩を製造する場合には、4 級アンモニウム塩同様、4 級ホスホニウムハライド（塩

化物、臭化物、ヨウ化物)を、水性媒体中に溶解し、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させて、アニオン交換反応を行えばよい。

上記イオン性液体の融点は、50℃以下であり、好ましくは30℃
5 以下、特に好ましくは20℃以下である。ここで、融点が50℃を超えると、低温下において電解質中でイオン性液体が析出し、イオン電導率が低下する可能性が高くなる。上記イオン性液体の融点は低いほど好ましく、その下限値は特に限定されない。

なお、上記イオン性液体は、従来からよく用いられているイミダゾ
10 リウムイオンを有するイオン性液体と比較して低い融点を有しているから、該イオン性液体を含む電解質を用いることで、より低温特性に優れた電気二重層キャパシタを得ることができる。

また、上記イオン性液体は、イミダゾリウムイオンを有するイオン性液体と比較して、広い電位窓を有しているから、充放電時に還元分
15 解を受けにくく、安定性の高い電気二重層キャパシタを得ることができる。

本発明の電気二重層キャパシタの電解液は、イオン性液体と、非水系有機溶媒とを含んでなるものであるが、非水系有機溶媒としては、上記イオン性液体を溶解することができ、電気二重層キャパシタの作
20 動電圧範囲で安定なものであれば、特に限定はないが、誘電率が大きく、電気化学的安定範囲が広いものであるとともに、使用温度範囲が広く安全性に優れているものが好ましい。

具体的には、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメ
25 トキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム等、グリコールエーテル類(エチルセルソルブ、エチルカルピトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルピトール等)などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオ

キソラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン等の複素環式エーテル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他電
5 気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等）、カーボネート溶剤（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート
10 等）、イミダゾリジノン溶剤（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）などが挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることもできる。

これらの中でも、特に、 -20°C 以下という極低温においても電解質塩を溶解する能力が高く、電氣的性能に優れ、かつ、高温下での使用時に引火点が比較的高いという点から、プロピレンカーボネートを
15 用いることが好ましい。

上記電解液中におけるイオン性液体の濃度は、特に限定はないが、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ が好ましく、より好ましくは $0.75 \sim 1.75 \text{ mol/L}$ 、より一層好ましくは、 $0.9 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ で
20 ある。

ここで、イオン性液体の濃度が 0.5 mol/L 未満であると、内部抵抗が増大することにより損失が増大する虞があり、一方、 2.0 mol/L を超えると、粘度が高くなって電気伝導度が低下する等の不具合が生じる虞がある。

25 なお、溶媒を用いずに、イオン性液体のみを電解液として用いることもできる。

本発明の電気二重層キャパシタに用いられる分極性電極は、MP法により求めたマイクロ孔の細孔半径分布のピークが $4.0 \times 10^{-10} \sim 8.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ （ $4.0 \sim 8.0 \text{ \AA}$ ）、好ましくは 4.5×1

$0.1 \sim 7.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ ($4.5 \sim 7.0 \text{ \AA}$)、より好ましくは $4.5 \times 10^{-10} \sim 6.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ ($4.5 \sim 6.5 \text{ \AA}$)、より一層好ましくは $4.5 \times 10^{-10} \sim 5.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ ($4.5 \sim 5.0 \text{ \AA}$) の範囲内にある活性炭を主成分とするものである。

5 ここで、MP法とはマイクロ孔の解析に一般的に用いられている手法であり、BET測定の結果をt-プロットし、折れ曲がり部分付近の曲率解析で細孔半径分布およびそのピークを算出する方法である。上述の細孔半径分布およびピークは、窒素ガス吸着によるBET測定の結果より求めた値である。

10 上記活性炭におけるMP法により求めたマイクロ孔の細孔半径分布のピークが 4.0×10^{-10} 以下であると、低温下での充放電特性が悪くなる虞があり、一方、 $8.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以上であると、活性炭の比表面積を大きく保つことが困難で、比表面積が小さくなることにより静電容量が低下する虞がある。

15 活性炭の原料としては、マイクロ孔径分布のピークを上記範囲内とし得るものであれば、特に限定されるものではなく、ヤシ殻、コーヒー豆、木屑、石油ピッチ、石油コークス、石炭等種々の原料を用いることができるが、合成樹脂を原料として用い、これを炭化した後、賦活化して得られる活性炭を用いることが好ましい。

20 ここで、合成樹脂としては、活性炭の原料となる公知の種々の原料を用いることができ、例えば、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等を用いることができるが、価格、汎用性、賦活化の容易性等を考慮す
25 ると、フェノール樹脂および／またはポリカルボジイミド樹脂を用いることが好ましい。

また、賦活化法としても、特に限定されるものではなく、水酸化カリウム、塩化亜鉛、りん酸等を用いた薬品賦活、炭酸ガス、酸素、水蒸気等を用いたガス賦活等の公知の種々の賦活化法を用いることがで

きるが、活性炭の細孔半径を前述の範囲内に制御することが容易であるという点から、水蒸気賦活法を用いることが好ましい。

なお、活性炭の形状としては、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。

上記分極性電極は、上述したマイクロ孔径分布を有する活性炭を主成分とし、さらにこの活性炭にバインダーポリマーを配合してなる分極性電極組成物を集電体上に塗布してなるものを用いることができる。

ここで、バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はなく、公知の種々のバインダーポリマーを使用することができ、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂等を用いることができる。

これらのバインダーポリマーの添加量は、上記活性炭 100 重量部に対して、0.5 ～ 20 重量部、特に、1 ～ 10 重量部であることが好ましい。

なお、分極性電極組成物の調製法には、特に限定はなく、例えば、上記活性炭およびバインダーポリマーを溶液状に調製することもでき、またこの溶液に必要な応じて溶媒を添加して調製することもできる。

このようにして得られた分極性電極組成物を集電体上に塗布することにより、分極性電極が得られることになる。この際、塗布の方法は、特に限定されず、ドクターブレード、エアナイフ等の公知の塗布法を適宜採用すればよい。

この集電体を構成する正・負極としては、通常、電気二重層キャパシタに用いられるものを任意に選択して使用できるが、正極集電体としてアルミニウム箔または酸化アルミニウムを用いることが好ましく、一方、負極集電体として銅箔、ニッケル箔または表面が銅めっき膜も

しくはニッケルめっき膜にて形成された金属箔を用いることが好ましい。

上記各集電体を構成する箔の形状としては、薄い箔状、平面に広がったシート状、孔が形成されたスタンパブルシート状等を採用できる。

- 5 また、箔の厚さとしては、通常、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であるが、電極全体に占める活性炭の密度および電極の強度等を考慮すると、 $8 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $8 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。

なお、分極性電極は、分極性電極組成物を熔融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

- 10 さらに、上記活性炭には導電材を添加することもできる。導電材としては、活性炭に導電性を付与できるものであれば特に限定はなく、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウィスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなど
- 15 が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

- ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、 $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは
- 20 $0 \sim 40 \text{ nm}$ であり、特に、上記活性炭の平均粒径の $1/5000 \sim 1/2$ 、特に $1/1000 \sim 1/10$ であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、上記活性炭100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

- 25 上記セパレータとしては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータとして用いられているものを使用することができる。例えば、ポリオレフィン不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースと

ガラス繊維の混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一対の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折畳、または捲回させ、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容した後、電解液を充填し、電池缶であれば封缶することにより、一方、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、組み立てることができる。

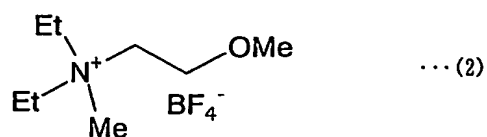
なお、本発明の電気二重層キャパシタは、携帯電話、ノート型パソコンや携帯用端末等のメモリーバックアップ電源用途、携帯電話、携帯用音響機器等の電源、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽光発電、風力発電等と組み合わせることによるロードレベリング電源等の種々の小電流用の蓄電デバイスに好適に使用することができる。また、大電流で充放電可能な電気二重層キャパシタは、電気自動車、電動工具等の大電流を必要とする大電流蓄電デバイスとして好適に使用することができる。

以上説明したように、本発明の電気二重層キャパシタは、分極性電極として所定のマイクロ孔の細孔半径分布のピークを有する活性炭を主成分とするものを用いるとともに、電解液としてイオン性液体を含むものを用いているから、低温下での充放電特性に優れ、かつ、低温での内部インピーダンスの低減化を図ることができる。

しかも、４級アンモニウム塩および４級ホスホニウム塩からなるイオン性液体は、イミダゾリウム系やピリジニウム系のイオン性液体に比べて電位窓が広いため、これらのイオン性液体を電解質として用いることで、エネルギー密度の高い電気二重層キャパシタを得ることができる。

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

〔合成例 1〕 化合物 (2) の合成



ジエチルアミン（関東化学（株）製）100 ml と 2-メトキシエチルクロライド（関東化学（株）製）85 ml とを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、100℃で24時間反応させた。この時、内圧は、0.127 MPa（1.3 kgf/cm²）であった。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム（片山化学工業（株）製）56 g を溶解した水溶液200 ml を加え、2層に別れた有機層を分液ロートで分液した。さらに、塩化メチレン（和光純薬工業（株）製）100 ml を加え抽出する操作を2回行った。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム（和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、沸点135℃付近の留分を18.9 g 得た。この化合物が2-メトキシエチルジエチルアミンであることを¹H-核磁気共鳴スペクトル（以下、NMRという）により確認した。

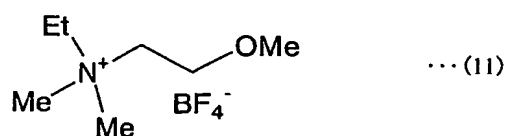
得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24 g をテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10 ml に溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0 ml を加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晩攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール（和光純薬工業（株）製）-テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16 g 得た。

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩15.0 g を蒸留水100 ml に溶解し、酸化銀（関東化学（株）製）6.37 g を加え、3時間攪拌した。この反応混合物を減圧濾過して、沈殿物を取り除いた後、攪拌下、42%テトラフルオロホウ酸

(関東化学(株)製)を反応液がpH 5～6付近になるまで少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留去し、室温(25℃)で液体状の化合物(2)を12.39 g得た。

化合物(2)のNMRチャート(溶媒:重クロロホルム)を図1に示す。

[合成例2] 化合物(11)の合成



2.0 Mジメチルアミン-THF溶液(アルドリッチ社製)100 mlと2-メトキシエチルクロライド(関東化学(株)製)9.1 mlとを混合し、オートクレーブ中、100℃で12時間反応させた。この時、内圧は、0.36 MPa(3.7 kgf/cm²)であった。12時間後、この反応液中に生じた結晶を濾別し、濾液を蒸留して大部分のTHFを除去し、ジメチル-2-メトキシエチル混合物の透明液体を得た。

この液体に、氷冷下、ヨウ化メチル(和光純薬工業(株)製)8.0 mlを加えた後、アイスバスを外して一晩攪拌した。得られた反応物を減圧留去し、オイル状の2-メトキシエチルエチルジメチルアンモニウムヨウ素塩を3.04 g得た。

次に、テトラフルオロホウ酸銀2.28 gを秤量し、クロロホルム:アセトニトリル(1:1、体積比)混合溶媒30 mlを加えて攪拌した後、この懸濁液に上記で調製した2-メトキシエチルジメチルアンモニウムヨウ素塩3.04 gをクロロホルム:アセトニトリル(1:1)30 mlに溶解させたものを加え、80分間攪拌した。生じた結晶を減圧濾過で取り除き、濾液中の溶媒をエバポレータおよび真空ポンプで留去した。

さらに、残留分2.85 gをワコーゲル(C-200、和光純薬工業(株)製)、溶出液クロロホルム:メタノール=1:1(体積比)

の条件でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、室温（25℃）で液体状の化合物（11）を1.57 g得た。

化合物（11）のNMRチャート（溶媒：重ジメチルスルホキシド）を図2に示す。

5 [実施例1]

フェノール樹脂炭化物を2時間水蒸気賦活して得られ、表1に示す比表面積および細孔分布ピーク値を有する活性炭1、導電剤（HS-100、電気化学工業（株）製）、バインダー（PVdF900、呉羽化学工業（株）製）を、それぞれ配合比90：5：5（質量比）とした充填物質を調製し、さらにこの充填物質 およびN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPという、片山化学工業（株）製）を、充填物質：NMP＝100：212.5（質量比）の割合で混合したスラリーを調製した。

このスラリーを30 μmのアルミ箔に電極厚み100 μmで塗布し、
15 140℃で3日間減圧乾燥を行った後、ロールプレスを用い、30 MPaの応力を加えた。

その後、再び170℃で3日間減圧乾燥させ、打ち抜き機でφ12 mmの電極を打ち抜き、120℃で真空乾燥を2時間行い、試験電極とした。

20 続いて、二極式コインセル（北斗電工（株）製）を用い、上記の電極および電解液として化合物（2）の1.0 Mプロピレンカーボネート（以下PC、キシダ化学（株）製）溶液を用い、セルロース系セパレータ（FT40-35、日本高度紙工業（株）製）を介してコインセルを組み立て、電気二重層キャパシタサンプルとした。

25 [実施例2]

電極中の活性炭としてフェノール樹脂炭化物を3時間水蒸気賦活した活性炭2を用い、電解液中の電解質塩として化合物（11）を用いた以外は、実施例1と同様にして、電気二重層キャパシタサンプルを作製した。

〔実施例 3〕

電極中の活性炭としてアルカリ賦活活性炭（MSP-20、関西熱化学（株）製）をさらに 1 時間水蒸気賦活して細孔径を広げた活性炭 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電気二重層キャパシタサンプルを作製した。

〔実施例 4〕

電極中の活性炭としてアルカリ賦活活性炭（MSP-20、関西熱化学（株）製）をさらに 1 時間水蒸気賦活して細孔径を広げた活性炭 3 を用い、電解液中の電解質塩として化合物（11）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電気二重層キャパシタサンプルを作製した。

〔比較例 1〕

電極中の活性炭としてアルカリ賦活活性炭（MSP-20、関西熱化学（株）製）をそのまま用いた（活性炭 4）以外は実施例 1 と同様にして、電気二重層キャパシタサンプルを作製した。

15 〔比較例 2〕

電解液としてテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（以下、TEA という）の 1.0MPC 溶液（LIPASTE-P/EAFIN、富山化学工業（株）製）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、電気二重層キャパシタサンプルを作製した。

20 〔比較例 3〕

電極中の活性炭としてフェノール樹脂炭化物を 6 時間水蒸気賦活した活性炭 5 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、電気二重層キャパシタサンプルを作製した。

〔表 1〕

活性炭	BET比表面積 (m^2/g)	細孔半径ピーク値 (\AA)
活性炭1	1642	4.64
活性炭2	2120	6.30
活性炭3	2201	4.95
活性炭4	2280	3.74
活性炭5	1620	8.31

上記各実施例および比較例で得られた電気二重層キャパシタについて、充放電システム（1005SM8、北斗電工（株）製）で充放電
5 することにより下記特性を評価した。

評価方法は、初期容量確認試験として、室温環境において電流密度
0.88mA/cm²、設定電圧2.50V、定電圧時間15分（終
止条件）で充電し、電流密度0.88mA/cm²、終止電圧0.0
Vで放電した。

10 また、低温性能試験として、恒温槽（EC-25MTP、（株）日
立製作所製）内に試験セルを設置し、-40℃で約6時間放置した後、
初期容量確認試験と同様の電流電圧条件で充放電を行った。これらの
評価試験により、得られた結果を表2に示した。

〔表 2〕

	活性炭	電解質塩	静電容量 (F/g)	容量保持率 (%)
実施例1	活性炭1	化合物2	23.4	90
実施例2	活性炭2	化合物11	25.9	95
実施例3	活性炭3	化合物2	33.6	93
実施例4	活性炭3	化合物11	33.5	93
比較例1	活性炭4	化合物2	35.0	48
比較例2	活性炭1	TEA	24.2	65
比較例3	活性炭5	化合物2	21.6	99

表 2 に示されるように、分極性電極の構成成分として所定のマイクロ孔径分布を有する活性炭を用い、4 級アンモニウム塩（イオン性液体）を電解質塩として用いた実施例 1 ～ 4 で得られた電気二重層キャパシタは、各比較例で得られた電気二重層キャパシタよりも -40°C における容量保持率が著しく優れていることがわかる。また、実施例 1 ～ 4 で得られた電気二重層キャパシタは、静電容量も十分に高い値であることがわかる。

本発明によれば、分極性電極が、MP 法により求めたマイクロ孔の細孔半径分布のピークが $4.0 \times 10^{-10} \sim 8.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ の範囲内にある活性炭を主成分として構成されるとともに、電解液がイオン性液体を電解質塩として含む電気二重層キャパシタであるから、低温下での充放電特性に優れ、かつ、低温での内部インピーダンスを低くすることができる。

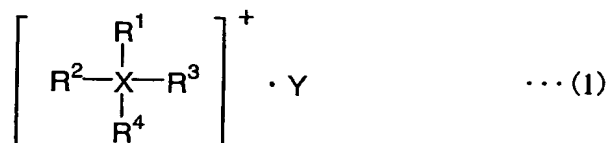
請求の範囲

1. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタであって、

前記分極性電極が、MP法により求めたマイクロ孔の細孔半径分布のピークが $4.0 \times 10^{-10} \sim 8.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ の範囲内にある活性炭を主成分として構成されるとともに、前記電解液が、イオン性液体を電解質塩として含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

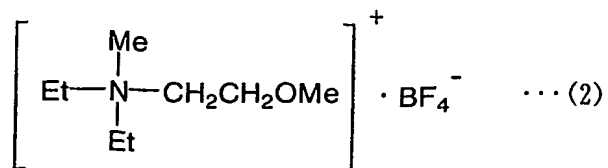
2. 前記イオン性液体が、4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

3. 前記イオン性液体が、下記一般式(1)で示されることを特徴とする請求の範囲第2項記載の電気二重層キャパシタ。



[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $\text{R}' - \text{O} - (\text{CH}_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。]

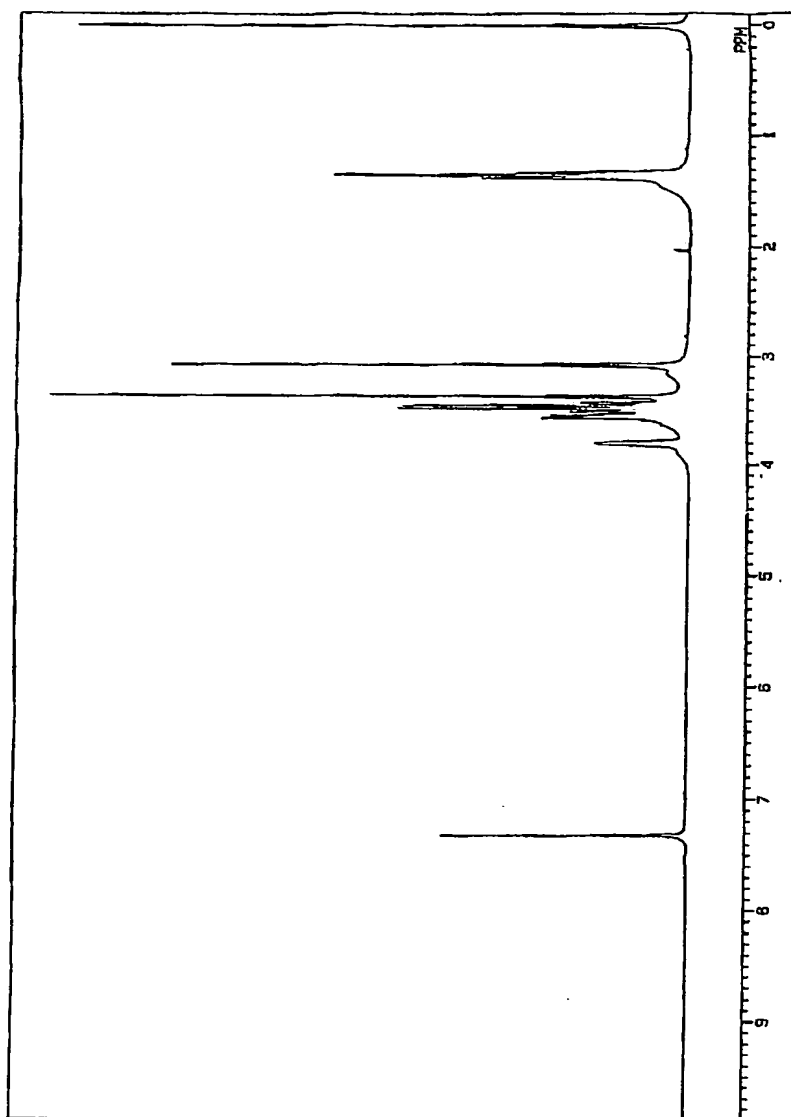
4. 前記イオン性液体が下記式(2)で示されることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の電気二重層キャパシタ。



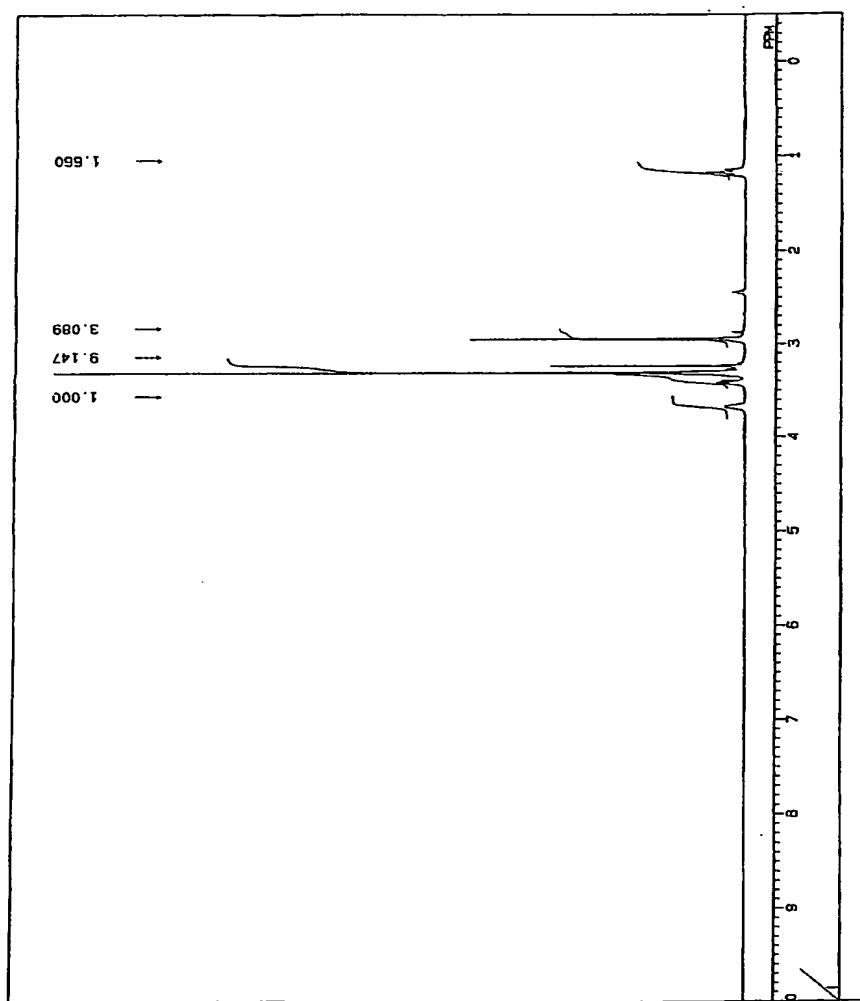
[式中、 Me はメチル基を、 Et はエチル基を意味する。]

5. 前記細孔半径分布のピークが、 $4.5 \times 10^{-10} \sim 7.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ の範囲内にあることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の電気二重層キャパシタ。
6. 前記電解液中におけるイオン性液体の濃度が、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載の電気二重層キャパシタ。
7. 前記活性炭が、合成樹脂の賦活物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の電気二重層キャパシタ。
8. 前記活性炭が、合成樹脂の水蒸気賦活物であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の電気二重層キャパシタ。
9. 前記合成樹脂が、フェノール樹脂および／またはポリカルボジイミド樹脂であることを特徴とする請求の範囲第7項または第8項に記載の電気二重層キャパシタ。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01G9/058, H01G9/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01G9/058, H01G9/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-275042 A (Honda Motor Co., Ltd.), 21 October, 1997 (21.10.97), Claims (Family: none)	1-9
Y	JP 11-222732 A (Petoca, Ltd.), 17 August, 1999 (17.08.99), Claims & EP 927778 A1	1-9
Y	JP 07-249551 A (Isuzu Motors Ltd.), 26 September, 1995 (26.09.95), Par. Nos. [0024] to [0030]; Figs. 6 to 8 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 November, 2003 (21.11.03)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-10542 A (BASF AG.), 21 January, 1983 (21.01.83), Claims; page 8, example 25 & US 4482713 A & EP 69343 A1	1-9
Y	COOPER, E.I. et al., 'AMBIENT TEMPERATURE PLASTIC CRYSTAL FAST ION CONDUCTORS (PLICFICS)', Solid State Ionics, 1986, Vol.18 & 19, pages 570 to 576	1-9
Y	JP 04-349365 A (Toshiba Corp.), 03 December, 1992 (03.12.92), Par. Nos. [0016] to [0018]; example 5 (Family: none)	1-9
Y	JP 11-297355 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 29 October, 1999 (29.10.99), Claims (Family: none)	1-9
Y	JP 05-43345 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 23 February, 1993 (23.02.93), Claims (Family: none)	7-9
Y	JP 03-54109 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 08 March, 1991 (08.03.91), Claims (Family: none)	7-9
P,A	WO 02/076924 A1 (Nisshinbo Industries, Inc.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/10630

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/058, H01G 9/038

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/058, H01G 9/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 09-275042 A (本田技研工業株式会社) 1997. 10. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 11-222732 A (株式会社ペトカ) 1999. 08. 17, 特許請求の範囲&EP 927778 A1	1-9
Y	JP 07-249551 A (いすゞ自動車株式会社) 1995. 09. 26, 【0024】, 【0030】, 第6-8図 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 11. 03

国際調査報告の発送日 09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桑原 清

5R 9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 58-10542 A (バスフ・アクチエンゲゼルシャフト) 1983. 01. 21, 特許請求の範囲, 第8頁実施例25 &US 4482713 A&EP 69343 A1	1-9
Y	COOPER, E. I. et al. 'AMBIENT TEMPERATURE PLASTIC CRYSTAL FAST ION CONDUCTORS (PLICFICS)' Solid State Ionics, 1986, Vol.18&19, p.570-576	1-9
Y	JP 04-349365 A (株式会社東芝) 1992. 12. 03, 【0016】 - 【0018】, 実施例5 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 11-297355 A (工業技術院長) 1999. 10. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 05-43345 A (三井石油化学工業株式会社) 1993. 02. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7-9
Y	JP 03-54109 A (日清紡績株式会社) 1991. 03. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7-9
PA	WO 02/076924 A1 (日清紡績株式会社) 2002. 10. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-9